



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>7</sup> :</b> <b>B01J 23/34, B01D 53/94</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale:</b> <b>WO 00/61289</b> <b>(43) Date de publication internationale:</b> 19 octobre 2000 (19.10.00)
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR00/00909 <b>(22) Date de dépôt international:</b> 10 avril 2000 (10.04.00) <b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 99/04524 12 avril 1999 (12.04.99) <b>FR</b> <b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> RHO- DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie (FR). <b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement):</b> BIRCHEM, Thierry [FR/FR]; 33, avenue Raymond Poincaré, F-75016 Paris (FR). HEDOUIN, Catherine [FR/FR]; 1, rue des Jacinthes, F-60270 Gouvieux (FR). SEGUELONG, Thierry [FR/FR]; 8, rue Rouget-de-L'Isle, F-92800 Puteaux (FR). <b>(74) Mandataire:</b> DUBRUC, Philippe; Rhodia Services, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie (FR).		<b>(81) Etats désignés:</b> BR, CA, CN, IN, JP, KR, MX, NO, US, ZA, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
<b>(54) Title:</b> COMPOSITIONS USED AS NOX TRAP, BASED ON MANGANESE AND AN ALKALINE OR ALKALINE-EARTH AND USE FOR TREATING EXHAUST GASES <b>(54) Titre:</b> COMPOSITIONS UTILISABLES COMME PIEGE A NOx, A BASE DE MANGANESE ET D'UN ALCALIN OU D'UN ALCALINO-TERREUX ET UTILISATION DANS LE TRAITEMENT DES GAZ D'ECHAPPEMENT <b>(57) Abstract</b> <p>The invention concerns compositions used as NOx trap, based on manganese and an alkaline or an alkaline-earth and their use for treating exhaust gases. Said compositions comprise a carrier and an active phase; and they are characterised in that the active phase is based on manganese and at least another element A selected among alkalines or alkaline-earths, the manganese and element A being chemically bound. Said compositions can be used in a process for treating gases to reduce nitrogen oxide emissions, as NOx traps, said gases being derived from internal combustion engines and in particular diesel engines or lean-burn engines.</p> <b>(57) Abrégé</b> <p>L'invention concerne des compositions utilisables comme piège à NOx, à base de manganèse et d'un alcalin ou d'un alcalino-terreux et leur utilisation dans le traitement des gaz d'échappement. Ces compositions comprennent un support et une phase active, et elles sont caractérisées en ce que la phase active est à base de manganèse et d'au moins un autre élément A choisi parmi les alcalins et les alcalino-terreux, le manganèse et l'élément A étant chimiquement liés. Ces compositions peuvent être utilisées dans un procédé de traitement de gaz en vue de la réduction des émissions des oxydes d'azote, comme pièges à NOx, ces gaz pouvant provenir de moteur à combustion interne et notamment de moteur diesel ou de moteurs fonctionnant en mélange pauvre.</p>		

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce			TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Biélorus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroon			PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

COMPOSITIONS UTILISABLES COMME PIEGE A NOx, A BASE DE MANGANESE  
ET D'UN ALCALIN OU D'UN ALCALINO-TERREUX ET UTILISATION DANS LE  
TRAITEMENT DES GAZ D'ECHAPPEMENT

5

RHODIA CHIMIE

La présente invention concerne des compositions utilisables comme piège à NOx, à base de manganèse et d'un alcalin ou d'un alcalino-terreux et leur utilisation dans le traitement des gaz d'échappement.

10 On sait que la réduction des émissions des oxydes d'azote (NOx) des gaz d'échappement des moteurs d'automobiles notamment, est effectuée à l'aide de catalyseurs "trois voies" qui utilisent stoechiométriquement les gaz réducteurs présents dans le mélange. Tout excès d'oxygène se traduit par une détérioration brutale des performances du catalyseur.

15 Or, certains moteurs comme les moteurs diesel ou les moteurs essence fonctionnant en mélange pauvre (lean burn) sont économes en carburant mais émettent des gaz d'échappement qui contiennent en permanence un large excès d'oxygène d'au moins 5% par exemple. Un catalyseur trois voies standard est donc sans effet sur les émissions en NOx dans ce cas. Par ailleurs, la limitation des émissions en NOx est  
20 rendue impérative par le durcissement des normes en post combustion automobile qui s'étendent maintenant à ces moteurs.

Pour résoudre ce problème, on a proposé notamment des systèmes appelés pièges à NOx, qui sont capables d'oxyder NO en NO<sub>2</sub> puis d'adsorber le NO<sub>2</sub> ainsi formé. Dans certaines conditions, le NO<sub>2</sub> est relargué puis réduit en N<sub>2</sub> par des  
25 espèces réductrices contenues dans les gaz d'échappement. Ces pièges à NOx ont encore toutefois certains inconvénients. Ainsi, leur domaine de fonctionnement optimal est situé dans une zone de température relativement basse, généralement entre 200°C et 270°C et ils sont peu ou pas efficaces à des températures plus élevées. Il serait donc intéressant de pouvoir disposer d'un système pouvant fonctionner à des températures  
30 plus hautes que celles des systèmes actuels. En outre, ils peuvent présenter une stabilité thermique faible en milieu hydrothermal ou en milieu oxydant à haute température. L'amélioration de cette stabilité constituerait donc un avantage. Par ailleurs, ils sont généralement à base de métaux précieux. Or, ces métaux sont chers et leur disponibilité peut être problématique. Il serait aussi intéressant de pouvoir disposer  
35 de catalyseurs sans métaux précieux pour en réduire les coûts.

L'objet de l'invention est donc la mise au point d'une composition qui peut être utilisée comme piège à NOx à des températures hautes et, éventuellement, en

l'absence de métal précieux. Un autre objet de l'invention est de procurer un piège à NOx à bonne stabilité thermique.

Dans ce but, les compositions utilisables comme piège à NOx, selon l'invention, comprennent un support et une phase active, et elles sont caractérisées en ce que la phase active est à base de manganèse et d'au moins un autre élément A choisi parmi les alcalins et les alcalino-terreux, le manganèse et l'élément A étant chimiquement liés; étant exclues, d'une part, les compositions dans lesquelles A est le potassium, où le support est l'oxyde de cérium et où les deux éléments manganèse et potassium sont apportés par le permanganate de potassium dans des proportions atomiques  $[K]/([K]+[CeO_2])=0,16$  et  $[Mn]/([Mn]+[CeO_2])=0,16$ , et étant exclue, d'autre part, la composition dans laquelle A est le potassium et où le support est à base d'un oxyde de cérium, d'un oxyde de zirconium et d'un oxyde de lanthane dans les proportions respectives en poids par rapport aux oxydes de 72/24/2, et où le support présente en outre une capacité de stockage de l'oxygène de 2,8ml d'O<sub>2</sub>/g.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer.

Par terre rare on entend pour l'ensemble de la description les éléments du groupe constitué par l'yttrium et les éléments de la classification périodique de numéro atomique compris inclusivement entre 57 et 71.

La capacité de stockage de l'oxygène à laquelle il est fait référence dans cette description est déterminée par un test qui évalue la capacité du support ou du produit à successivement oxyder des quantités injectées de monoxyde de carbone d'oxygène et à consommer des quantités injectées d'oxygène pour réoxyder le produit. La méthode employée est dite alternée.

Le gaz porteur est de l'hélium pur à un débit de 10l/h. Les injections se font par l'intermédiaire d'une boucle contenant 16ml de gaz. Les quantités injectées de CO sont effectués en utilisant un mélange gazeux contenant 5% de CO dilué dans l'hélium tandis que les quantités injectées d'O<sub>2</sub> se font à partir d'un mélange gazeux contenant 2,5% d'O<sub>2</sub> dilué dans l'hélium. L'analyse des gaz est effectuée par chromatographie à l'aide d'un détecteur de conductivité thermique.

La quantité d'oxygène consommée permet de déterminer la capacité de stockage d'oxygène. La valeur caractéristique du pouvoir de stockage d'oxygène est exprimée en ml d'oxygène (dans les conditions normales de température et de pression) par gramme de produit introduit et elle est mesurée à 400°C. Les mesures de capacité de stockage d'oxygène données dans la description sont faites sur des produits prétraités à 900°C sous air pendant 6 heures dans un four à moufle.

Les compositions de l'invention comprennent un support et une phase active. Le terme support doit être pris dans un sens large pour désigner, dans la composition, le ou les éléments majoritaires et/ou soit sans activité catalytique ni activité de piégeage propre, soit présentant une activité catalytique ou de piégeage non équivalente à celle de la phase active; et sur lequel ou sur lesquels sont déposés les autres éléments. Pour simplifier, on parlera dans la suite de la description de support et de phase active ou supportée mais on comprendra que l'on ne sortirait pas du cadre de la présente invention dans le cas où un élément décrit comme appartenant à la phase active ou supportée était présent dans le support, par exemple en y ayant été introduit lors de la préparation même du support.

Selon une caractéristique de l'invention, la phase active est à base de manganèse et d'au moins un autre élément A choisi parmi les alcalins et les alcalino-terreux. Comme élément alcalin, on peut citer plus particulièrement le sodium et le potassium. Comme élément alcalino-terreux, on peut mentionner notamment le baryum. Comme la composition peut comprendre un ou plusieurs éléments A, toute référence dans la suite de la description à l'élément A devra donc être comprise comme pouvant s'appliquer aussi au cas où il y aurait plusieurs éléments A.

Par ailleurs, les éléments manganèse et A sont présents dans la composition de l'invention sous une forme chimiquement liée. On entend par là qu'il y a des liaisons chimiques entre le manganèse et l'élément A résultant d'une réaction entre eux, ces deux éléments n'étant pas simplement juxtaposés comme dans un simple mélange. Ainsi, les éléments manganèse et A peuvent être présents sous la forme d'un composé ou d'une phase de type oxyde mixte. Ce composé ou cette phase peuvent notamment être représentés par la formule  $A_xMn_yO_{2+5}$  (1) dans laquelle  $0,5 \leq y/x \leq 6$ , la valeur de  $\delta$  dépendant de la nature de l'élément A et de l'état d'oxydation du manganèse. Comme phase ou composé de formule (1) on peut citer à titre d'exemple ceux du type vernadite, hollandite, romanéchite ou psilomélane, birnessite, todorokite, busserite ou lithiophorite. Le composé peut être éventuellement hydraté. Le composé peut par ailleurs avoir une structure lamellaire de type  $CdI_2$ . La formule (1) est donnée ici à titre illustratif, on ne sortirait pas du cadre de la présente invention si le composé présentait une formule différente dans la mesure bien entendu où le manganèse et l'élément A seraient bien chimiquement liés.

L'analyse par RX ou par microscopie électronique permet de mettre en évidence la présence d'un tel composé.

Le degré d'oxydation du manganèse peut varier entre 2 et 7 et, plus particulièrement entre 3 et 7.

Dans le cas du potassium, cet élément et le manganèse peuvent être présents sous la forme d'un composé de type  $K_2Mn_4O_8$ . Dans le cas du baryum, il peut s'agir d'un composé de type  $BaMnO_3$ .

5 L'invention couvre le cas où la phase active consiste essentiellement en du manganèse et en un ou plusieurs autres éléments A choisis parmi les alcalins et les alcalino-terreux, le manganèse et l'élément A étant chimiquement liés. Par "consiste essentiellement" on entend que la composition de l'invention peut avoir une activité de piège à  $NO_x$  en l'absence dans la phase active de tout élément autre que le manganèse et le ou les éléments A, comme par exemple un élément du type métal précieux ou autre métal utilisé habituellement en catalyse.

10 Les compositions de l'invention comprennent en outre un support. Comme support, on peut mettre en œuvre tout support poreux utilisable dans le domaine de la catalyse. Il est préférable que ce support présente une inertie chimique vis à vis des éléments manganèse et A suffisante pour éviter une réaction substantielle d'un ou de ces éléments avec le support qui serait susceptible de gêner la création d'une liaison chimique entre le manganèse et l'élément A. Toutefois, dans le cas d'une réaction entre le support et ces éléments, il est possible de mettre en œuvre des quantités plus importantes de manganèse et d'élément A pour obtenir la liaison chimique recherchée entre ces éléments.

20 Ce support peut être à base d'alumine. On peut utiliser ici tout type d'alumine susceptible de présenter une surface spécifique suffisante pour une application en catalyse. On peut mentionner les aluminas issues de la déshydratation rapide d'au moins un hydroxyde d'aluminium, tel que la bayerite, l'hydrargillite ou gibbsite, la nordstrandite, et/ou d'au moins un oxyhydroxyde d'aluminium tel que la boehmite, la pseudoboehmite et le diaspre.

25 On peut aussi utiliser une alumine stabilisée. Comme élément stabilisant on peut citer les terres rares, le baryum, le silicium, le titane et le zirconium. Comme terre rare on peut mentionner tout particulièrement le cérium, le lanthane ou le mélange lanthane-néodyme.

30 La préparation de l'alumine stabilisée se fait d'une manière connue en soi, notamment par imprégnation de l'alumine par des solutions de sels, comme les nitrates, des éléments stabilisants précités ou encore par coséchage d'un précurseur d'alumine et de sels de ces éléments puis calcination.

35 Le support peut aussi être à base d'un oxyde choisi parmi l'oxyde de cérium, l'oxyde de zirconium ou leurs mélanges.

On peut mentionner notamment pour les mélanges d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium ceux décrits dans les demandes de brevets EP-A- 605274 et EP-A- 735984 dont l'enseignement est incorporé ici. On peut plus particulièrement utiliser les

supports à base d'oxyde de cérium et de zirconium dans lesquels ces oxydes sont présents dans une proportion atomique cérium/zirconium d'au moins 1. Pour ces mêmes supports, on peut aussi utiliser ceux qui se présentent sous forme d'une solution solide. Dans ce cas, les spectres en diffraction X du support révèlent au sein de ce dernier l'existence d'une seule phase homogène. Pour les supports les plus riches en cérium, cette phase correspond en fait à celle d'un oxyde cérique  $\text{CeO}_2$  cubique cristallisé et dont les paramètres de mailles sont plus ou moins décalés par rapport à un oxyde cérique pur, traduisant ainsi l'incorporation du zirconium dans le réseau cristallin de l'oxyde de cérium, et donc l'obtention d'une solution solide vraie.

On peut encore mentionner pour les mélanges d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium à base de ces deux oxydes et en outre d'oxyde de scandium ou d'une terre rare autre que le cérium, et notamment ceux décrits dans la demande de brevet WO 97/43214 dont l'enseignement est incorporé ici. Cette demande décrit en particulier des compositions à base d'un oxyde de cérium, d'un oxyde de zirconium et d'un oxyde d'yttrium, ou encore, outre l'oxyde de cérium et l'oxyde de zirconium à base d'au moins un autre oxyde choisi parmi l'oxyde de scandium et les oxydes de terres rares à l'exception du cérium, dans une proportion atomique cérium/zirconium d'au moins 1. Ces compositions présentent une surface spécifique après calcination 6 heures à  $900^\circ\text{C}$  d'au moins  $35\text{m}^2/\text{g}$  et une capacité de stockage de l'oxygène à  $400^\circ\text{C}$  d'au moins  $1,5\text{ml d'O}_2/\text{g}$ .

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le support est à base d'oxyde de cérium et il comprend en outre de la silice. Des supports de ce type sont décrits dans les demandes de brevets EP-A-207857 et EP-A-547924 dont l'enseignement est incorporé ici.

La teneur totale en manganèse, alcalin, et alcalino-terreux peut varier dans de larges proportions. La teneur minimale est celle en deçà de laquelle on n'observe plus d'activité d'adsorption des  $\text{NO}_x$ . Cette teneur peut être comprise notamment entre 2 et 50%, plus particulièrement entre 5 et 30%, cette teneur étant exprimée en % atomique par rapport à la somme des moles d'oxyde(s) du support et des éléments concernés de la phase active. Les teneurs respectives en manganèse, alcalin, et alcalino-terreux peuvent aussi varier dans de larges proportions, la teneur en manganèse peut être notamment égale à, ou proche de celle en alcalin ou alcalino-terreux.

Selon une variante intéressante de l'invention, l'alcalin est le potassium dans une teneur (comme exprimée ci-dessus) qui peut être comprise entre 10 et 50% et plus particulièrement entre 30 et 50%.

On peut préparer les compositions de l'invention par un procédé dans lequel on met en contact le support avec le manganèse et au moins un autre élément A ou avec des précurseurs du manganèse et d'au moins un autre élément A et où on calcine

l'ensemble à une température suffisante pour créer une liaison chimique entre le manganèse et l'élément A.

Un méthode utilisable pour la mise en contact précitée est l'imprégnation. On forme ainsi tout d'abord une solution ou une barbotine de sels ou de composés des éléments de la phase supportée.

A titre de sels, on peut choisir les sels d'acides inorganiques comme les nitrates, les sulfates ou les chlorures.

On peut aussi utiliser les sels d'acides organiques et notamment les sels d'acides carboxyliques aliphatiques saturés ou les sels d'acides hydroxycarboxyliques. A titre d'exemples, on peut citer les formiates, acétates, propionates, oxalates ou les citrates.

On imprègne ensuite le support avec la solution ou la barbotine.

On utilise plus particulièrement l'imprégnation à sec. L'imprégnation à sec consiste à ajouter au produit à imprégner un volume d'une solution aqueuse de l'élément qui est égal au volume poreux du solide à imprégner.

Il peut être avantageux d'effectuer le dépôt des éléments de la phase active en deux étapes. Ainsi, on peut avantageusement déposer le manganèse dans un premier temps puis l'élément A dans un deuxième.

Après imprégnation, le support est éventuellement séché puis il est calciné. Il est à noter qu'il est possible d'utiliser un support qui n'a pas encore été calciné préalablement à l'imprégnation.

Le dépôt de la phase active peut aussi se faire par atomisation d'une suspension à base de sels ou de composés des éléments de la phase active et du support. On calcine ensuite le produit atomisé ainsi obtenu.

Comme indiqué plus haut, sont exclues de la présente invention les compositions pour lesquelles le support est en oxyde de cérium, l'élément A est le potassium, dans les proportions de Mn et K indiquées et où le précurseur du potassium et du manganèse utilisé dans le procédé de préparation, qui vient d'être décrit, est le permanganate de potassium.

La calcination se fait, comme indiqué plus haut, à une température suffisante pour créer une liaison chimique entre le manganèse et l'élément A. Cette température varie suivant la nature de l'élément A mais, dans le cas d'une calcination sous air, elle est généralement d'au moins 600°C plus particulièrement d'au moins 700°C, elle peut être notamment comprise entre 800°C et 850°C. Des températures supérieures ne sont généralement pas nécessaires dans la mesure où la liaison chimique entre le manganèse et l'élément A est déjà formée mais par contre elles peuvent entraîner une diminution de la surface spécifique du support susceptible de diminuer les propriétés catalytiques de la composition. La durée de la calcination dépend notamment de la



température  $t$  elle est fixée aussi de manière à être suffisante pour créer une liaison chimique des éléments.

Les compositions de l'invention telles que décrites plus haut se présentent sous forme de poudres mais elles peuvent éventuellement être mises en forme pour se présenter sous forme de granulés, billes, cylindres ou nids d'abeille de dimensions variables.

L'invention concerne aussi un procédé de traitement de gaz en vue de la réduction des émissions des oxydes d'azote mettant en œuvre les compositions de l'invention.

10 Les gaz susceptibles d'être traités par la présente invention sont, par exemple, ceux issus de turbines à gaz, de chaudières de centrales thermiques ou encore de moteurs à combustion interne. Dans ce dernier cas, il peut s'agir notamment de moteurs diesel ou de moteurs fonctionnant en mélange pauvre.

15 Les compositions de l'invention fonctionnent comme pièges à NOx lorsqu'elles sont mises en contact avec des gaz qui présentent une teneur élevée en oxygène. Par gaz présentant une teneur élevée en oxygène, on entend des gaz présentant un excès d'oxygène par rapport à la quantité nécessaire pour la combustion stœchiométrique des carburants et, plus précisément, des gaz présentant un excès d'oxygène par rapport à la valeur stœchiométrique  $\lambda = 1$ , c'est à dire les gaz pour lesquels la valeur de  $\lambda$  est supérieure à 1. La valeur  $\lambda$  est corrélée au rapport air/carburant d'une manière connue en soi notamment dans le domaine des moteurs à combustion interne. De tels gaz peuvent être ceux de moteur fonctionnant en mélange pauvre (lean burn) et qui présentent une teneur en oxygène (exprimée en volume) par exemple d'au moins 2% ainsi que ceux qui présentent une teneur en oxygène encore plus élevée, par exemple 20 des gaz de moteurs du type diesel, c'est à dire d'au moins 5% ou de plus de 5%, plus particulièrement d'au moins 10%, cette teneur pouvant par exemple se situer entre 5% et 20%.

L'invention s'applique aussi aux gaz du type ci-dessus qui peuvent contenir en outre de l'eau dans une quantité de l'ordre de 10% par exemple.

30 L'invention concerne aussi un système pour le traitement de gaz en vue de la réduction des émissions des oxydes d'azote, gaz qui peuvent être du type de ceux mentionnés précédemment et tout particulièrement ceux présentant un excès d'oxygène par rapport à la valeur stœchiométrique. Ce système est caractérisé en ce qu'il comprend une composition telle que décrite plus haut. Ainsi, il peut comprendre un revêtement (wash coat) à propriétés catalytiques et à base de ces compositions, sur un substrat du type par exemple monolithe métallique ou en céramique.

35 Enfin, l'invention concerne aussi l'utilisation des compositions dans la fabrication d'un tel système.

Des exemples vont maintenant être donnés.

Dans ces exemples, le test d'évaluation des pièges à NOx est réalisé de la manière suivante :

On charge 0,15 g du piège à NOx en poudre dans un réacteur en quartz. La  
5 poudre utilisée a préalablement été compactée puis broyée et tamisée de manière à isoler la tranche granulométrique comprise entre 0,125 et 0,250 mm.

Le mélange réactionnel à l'entrée du réacteur a la composition suivante (en volume):

- NO : 300 vpm
- 10 - O<sub>2</sub> : 10 %
- CO<sub>2</sub> : 10 %
- H<sub>2</sub>O : 10 %
- N<sub>2</sub> : qsp 100 %

Le débit global est de 30 NI/h.

15 La VVH est de l'ordre de 150.000 h<sup>-1</sup>.

Les signaux de NO et NOx (NOx = NO + NO<sub>2</sub>) sont enregistrés en permanence, ainsi que la température dans le réacteur.

Les signaux de NO et NOx sont donnés par un analyseur de NOx ECOPHYSICS, basé sur le principe de la chimiluminescence.

20 L'évaluation des pièges à NOx s'effectue en déterminant la quantité totale de NOx adsorbés (exprimée en mgNO/g de phase piège ou active) jusqu'à saturation de la phase piège. L'expérience est répétée à différentes températures entre 250°C et 500°C. Il est ainsi possible de déterminer la zone de température optimale pour le fonctionnement des pièges à NOx.

25

#### EXEMPLES 1 à 12

##### Matières premières:

On utilise du nitrate de manganèse Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, du nitrate de potassium  
30 KNO<sub>3</sub> 99,5%, du nitrate de baryum Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 99,5% et du nitrate de sodium NaNO<sub>3</sub> 99,5%.

Les supports utilisés sont un oxyde de cérium HSA5<sup>®</sup> de Rhodia, un oxyde de cérium HSA1<sup>®</sup> de Rhodia, un oxyde de zirconium comprenant de l'oxyde de cérium (proportions respectives en poids ZrO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> de 80/20), un oxyde de cérium  
35 comprenant de la silice (99,15% CeO<sub>2</sub>, 0,85% SiO<sub>2</sub>) HSA514<sup>®</sup> de Rhodia, tous ces supports ont été calcinés 2 heures à 500°C.

Préparation de la composition :

La phase active est à base de manganèse avec un autre élément A qui est K, Ba ou Na

On procède de la manière suivante :

5

1<sup>ère</sup> étape: Dépôt du 1<sup>er</sup> élément supporté

Cette étape consiste à déposer l'élément Mn dans une proportion de 10% atomique par rapport au nombre de moles de l'élément et de moles d'oxyde(s) du support à savoir:

10

$$[Mn]/([Mn] + [Oxyde(s) \text{ du support}]) = 0,1 \text{ soit } [Mn] = 0,1 \text{ et } [Oxyde(s) \text{ du support}] = 0,9.$$

2<sup>ème</sup> étape: Dépôt du 2<sup>ème</sup> élément supporté

Elle consiste à déposer le deuxième élément supporté à savoir 10% atomique de A par rapport à la somme des nombres de moles d'oxyde soit :

15

$$[A]/([Mn] + [A] + [Oxyde(s) \text{ du support}]) = 0,1$$

avec A = K, Ba ou Na

On utilise l'imprégnation à sec qui consiste à imprégner le support considéré avec l'élément supporté dissout dans une solution de volume égal au volume poreux du support (déterminé à l'eau :  $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) et de concentration permettant d'atteindre le dopage recherché.

20

Dans le cas présent les éléments sont imprégnés sur le support l'un à la suite de l'autre.

Le protocole opératoire est le suivant:

25

- Imprégnation à sec du premier élément
- Séchage à l'étuve (110°C, 2H)
- Calcination 2h 500°C (5°C/min)
- Imprégnation à sec du deuxième élément
- Séchage à l'étuve (110°C, 2H)

30

Après l'imprégnation, les produits sont calcinés à 500°C, 600°C, 700°C, 800°C ou 850°C, 6 heures sous air.

Les compositions suivantes ont ainsi été préparées :

35

Pour les exemples 1 à 8 on a utilisé le support HSA5<sup>®</sup>, pour les exemples 9 et 10 le support HSA514<sup>®</sup>, pour l'exemple 11 le support ZrO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> et pour l'exemple 12 le support HSA1<sup>®</sup>.

Exemple 1 comparatif : [Mn]=10% atomique, [K]=10% atomique, calciné 2h à 500°C SBET= 115m<sup>2</sup>/g.

Exemple 2 : [Mn]=10% atomique, [K]=10% atomique, calciné 2h à 600°C SBET=106m<sup>2</sup>/g.

Ex mple 3 : [Mn]=10% atomique, [K]=10% atomique, calciné 2h à 700°C SBET=15m<sup>2</sup>/g.

5 Exemple 4 : [Mn]=10% atomique,[K]=10% atomique, calciné 6h à 850°C, SBET=12m<sup>2</sup>/g.

Exemple 5 comparatif : [Mn]=10% atomique, [Ba] =10% atomique, calciné 2h à 500°C SBET= 112m<sup>2</sup>/g.

10 Exemple 6 : [Mn]=10% atomique, [Ba]=10% atomique, calciné 6h à 850°C SBET=23m<sup>2</sup>/g.

Exemple 7 comparatif : [Mn]=10% atomique, [Na]=10% atomique, calciné 2h à 500°C SBET= 112m<sup>2</sup>/g.

Exemple 8 : [Mn]=10% atomique, [Na]=10% atomique, calciné 6h à 850°C SBET=6m<sup>2</sup>/g.

15 Exemple 9 : [Mn]=10% atomique, [K]=10% atomique, calciné 2h à 800°C SBET=6m<sup>2</sup>/g.

Exemple comparatif 10 : on utilise la même composition que dans l'exemple 9 mais calcinée 2h à 500°C SBET= 111m<sup>2</sup>/g.

20 Exemple 11 : [Mn]=10% atomique, [K]=10% atomique, calciné 6h à 850°C SBET=11m<sup>2</sup>/g.

Exemple 12 : [Mn]=10% atomique, [K]=10% atomique, calciné 6h à 850°C SBET=5m<sup>2</sup>/g.

25 SBET signifie la surface spécifique B.E.T. déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER - EMMETT- TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the American Chemical Society, 60, 309 (1938)".

30 Dans le cas des exemples comparatifs, l'analyse RX ne fait apparaître que la phase CeO<sub>2</sub>. Dans le cas des exemples 2, 3, 4, 9 et 11, l'analyse RX fait apparaître la phase CeO<sub>2</sub> et une phase de type K<sub>2</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>8</sub> référencée dans les fiches JCPDS 16-0205. L'analyse par microscopie montre la présence de gros cristaux constitués par Mn et K de 200nm à 300nm environ. Le manganèse est dans des états d'oxydation III et IV. Pour l'exemple 6, l'analyse RX fait apparaître la phase CeO<sub>2</sub> et une phase de type BaMnO<sub>3</sub>. Pour l'exemple 8, l'analyse RX fait apparaître la phase CeO<sub>2</sub> et une phase de type Na<sub>0,7</sub>MnO<sub>2,5</sub>.

35 Les résultats pour le piègeage des NOx des produits des exemples sont donnés dans les tableaux ci-dessous, les valeurs indiquées dans les tableaux correspondent à la quantité de NOx stockée, exprimée en mg de NO/g de phase active :

Tableau 1

T (°C)	Ex. 1 comparatif	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5 comparatif	Ex. 6
250	12,4	8,5	5,8		7,4	
300	10,8	13,5	12,9	1,2	5,5	3,6
350	7,1	12,4	12,3	10,2	0,7	4,1
400	2,4	9,5	11,1	9,1	0	1,7
450	0	6,4	8,5	7,4		1,3
500		3,6		6,6		

5

Tableau 2

T (°C)	Ex. 7 comparatif	Ex. 8	Ex. 9	Ex. 10 comparatif	Ex. 11	Ex. 12
250	8,9					
300	7,8	1,2	1,6	12,2	6	1,7
350	3,1	3,0	5,9	10,5	13,7	10,6
400	0	3,0	7,4	8,3	11,1	9,3
450		1,0	7,5	4,4	10,7	7
500			5,9	0,6	7,6	6,4

10 On observe pour les compositions de l'invention un déplacement de la Tmax important vers les hautes températures par rapport à des compositions dans lesquelles le manganèse et l'autre élément ne sont pas chimiquement liés. Par ailleurs, ces compositions sont efficaces pour stocker les NOx même en l'absence de platine ou d'un autre métal précieux.

### EXEMPLE 13

15 Cet exemple illustre la stabilité thermique des compositions selon l'invention.

On utilise la même composition que pour l'exemple 4 mais on calcine 6h à 750°C dans une atmosphère d'azote contenant 10% en volume d'hydrogène. Les résultats en catalyse de la composition sont donnés dans le tableau ci-dessous dans lequel on a aussi reporté pour comparaison les résultats de l'exemple 4 :

Tableau 3

T (°C)	Ex. 13	Ex. 4
300	2,3	1,2
350	10,4	10,2
400	9,3	9,1
450	6,9	7,4
500	5,4	6,6

On n'observe pas de différences sensibles entre les résultats du produit vieilli de l'exemple 13 et celui de l'exemple 4.

## EXEMPLE 14

On utilise dans cet exemple un support à base d'oxyde de cérium, d'oxyde de zirconium et d'oxyde de lanthane dans les proportions respectives en poids  $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$  de 67/23/10 calciné 2 heures à 800°C.

On effectue une imprégnation à sec par du manganèse et du potassium dans les conditions décrites précédemment et dans les proportions en mole suivantes :

$$[\text{Mn}] / ([\text{Mn}] + [\text{oxydes du support}]) = 0,1$$

$$[\text{K}] / ([\text{K}] + [\text{Mn}] + [\text{oxydes du support}]) = 0,4$$

Après imprégnation, le produit est calciné 2h à 850°C. Il présente une surface SBET de 2m<sup>2</sup>/g.

On donne dans le tableau 4 ci-dessous, la quantité de NO<sub>x</sub> stockée, exprimée comme précédemment.

Tableau 4

Température	Q NO <sub>x</sub>
300°C	3,9
350°C	11,5
400°C	20,7
450°C	34,3

On observe dans le cas de cet exemple des quantités de NO<sub>x</sub> stockées particulièrement élevées.

## EXEMPLE 15

On utilise dans cet exemple un support à base d'alumine calciné 2 heures à 500°C. On effectue une imprégnation à sec par du manganèse et du potassium dans les conditions décrites précédemment et dans les proportions en mole suivantes :

$$[\text{Mn}] / ([\text{Mn}] + [\text{Al}_2\text{O}_3]) = 0,1 \quad [\text{K}] / ([\text{K}] + [\text{Mn}] + [\text{Al}_2\text{O}_3]) = 0,2$$

Après imprégnation, le produit est calciné 6h à 750°C. Il présente une surface SBET de 129m<sup>2</sup>/g.

On donne dans le tableau 5 ci-dessous, la quantité de NO<sub>x</sub> stockée, exprimée comme précédemment.

Tableau 5

Température	Q NO <sub>x</sub>
300°C	23,3
350°C	22,2
400°C	18,8
450°C	12,8

## REVENDEICATIONS

- 5
- 1- Compositions utilisables comme piège à NOx, comprenant un support et une phase active, caractérisées en ce que la phase active est à base de manganèse et d'au moins un autre élément A choisi parmi les alcalins et les alcalino-terreux, le manganèse et l'élément A étant chimiquement liés; étant exclues, d'une part, les
- 10 compositions dans lesquelles A est le potassium, où le support est l'oxyde de cérium et où les deux éléments manganèse et potassium sont apportés par le permanganate de potassium dans des proportions atomiques  $[K]/([K]+[CeO_2])=0,16$  et  $[Mn]/([Mn]+[CeO_2])=0,16$ , et étant exclue, d'autre part, la composition dans laquelle A est le potassium et où le support est à base d'un oxyde de cérium, d'un oxyde de zirconium et d'un oxyde de lanthane dans les proportions respectives en poids par rapport aux oxydes de 72/24/2, et où le support présente en outre une capacité de
- 15 stockage de l'oxygène de 2,8ml d'O<sub>2</sub>/g.
- 2- Compositions selon la revendication 1, caractérisées en ce que l'élément A est le
- 20 potassium, le sodium ou le baryum.
- 3- Compositions selon la revendication 1 ou 2, caractérisées en ce que le support est à base d'un oxyde choisi parmi l'alumine, l'oxyde de cérium, l'oxyde de zirconium ou les mélanges d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium.
- 25
- 4- Compositions selon la revendication 3, caractérisées en ce que le support est à base d'oxyde de cérium et il comprend en outre de la silice.
- 5- Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications
- 30 précédentes, caractérisé en ce qu'on met en contact le support avec le manganèse et au moins un autre élément A ou avec des précurseurs du manganèse et d'au moins un autre élément A et en ce qu'on calcine l'ensemble à une température suffisante pour créer une liaison chimique entre le manganèse et l'élément A.
- 35
- 6- Procédé de traitement de gaz en vue de la réduction des émissions des oxydes d'azote, caractérisé en ce qu'on utilise une composition selon l'une des revendications 1 à 4.



- 7- Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'on traite un gaz d'échappement de moteur à combustion interne.
- 8- Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'on traite un gaz présentant un excès d'oxygène par rapport à la valeur stœchiométrique.
- 9- Procédé selon l'une des revendications 7 ou 8, caractérisé en ce que la teneur en oxygène des gaz est d'au moins 2% en volume.
- 10- Système pour le traitement d'un gaz d'échappement de moteur à combustion interne, caractérisé en ce qu'il comprend une composition selon l'une des revendications 1 à 4.
- 11- Utilisation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 4 pour la fabrication d'un système pour le traitement d'un gaz d'échappement de moteur à combustion interne.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 00/00909

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 B01J23/34 B01D53/94

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 B01J B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 764 460 A (FORD WERKE AG ; FORD FRANCE (FR); FORD MOTOR CO (GB)) 26 March 1997 (1997-03-26) column 4, line 20 - line 41 claim 1 column 1, line 3 - line 6	1, 2, 5-7, 9, 10
Y		3
Y	WO 97 10892 A (HEDOUIN CATHERINE ; SEGUELONG THIERRY (FR); BARTHE PHILIPPE (FR); R) 27 March 1997 (1997-03-27) claim 1	3
X	DE 197 07 275 A (DAIHATSU MOTOR CO LTD ; HOKKO CHEM IND CO (JP)) 9 October 1997 (1997-10-09) examples 2-11	1
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"S" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 June 2000

Date of mailing of the international search report

29/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thion, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 00/00909

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 026 904 A (KAISER ALUMINIUM) claim 1 -----	1
X	WO 85 04821 A (ATLANTIC RICHFIELD CO) 7 November 1985 (1985-11-07) claim 36 -----	1
X	GB 2 256 375 A (RIKEN KK) 9 December 1992 (1992-12-09) examples 5-8 -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Interr 1st Application No

PCT/FR 00/00909

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0764460 A	26-03-1997	US 5837212 A JP 9112252 A	17-11-1998 28-04-1997
WO 9710892 A	27-03-1997	FR 2738756 A AU 7088196 A BR 9610631 A CA 2230714 A CN 1200053 A EP 0861116 A JP 11500354 T	21-03-1997 09-04-1997 16-03-1999 27-03-1997 25-11-1998 02-09-1998 12-01-1999
DE 19707275 A	09-10-1997	JP 9271672 A US 5849659 A	21-10-1997 15-12-1998
GB 1026904 A		NONE	
WO 8504821 A	07-11-1985	US 4613718 A US 4544786 A US 4544787 A US 4517398 A US 4568785 A US 4629718 A AT 81606 T AU 584619 B AU 4293085 A BR 8506608 A CA 1236078 A DE 3586769 D DE 3586769 T DK 579785 A EP 0179869 A JP 6067473 B JP 61501966 T MX 162851 B NO 855022 A US 4794100 A US 4728636 A US 4743575 A US 4634802 A	23-09-1986 01-10-1985 01-10-1985 14-05-1985 04-02-1986 16-12-1986 15-11-1992 01-06-1989 15-11-1985 15-04-1986 03-05-1988 26-11-1992 04-03-1993 13-12-1985 07-05-1986 31-08-1994 11-09-1986 28-06-1991 14-02-1986 27-12-1988 01-03-1988 10-05-1988 06-01-1987
GB 2256375 A	09-12-1992	JP 4354518 A JP 4354519 A JP 4363119 A JP 5115782 A DE 4218060 A US 5290530 A US 5320999 A	08-12-1992 08-12-1992 16-12-1992 14-05-1993 03-12-1992 01-03-1994 14-06-1994

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Doma Internationale No

PCT/FR 00/00909

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 B01J23/34 B01D53/94

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B01J B01D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 764 460 A (FORD WERKE AG ; FORD FRANCE (FR); FORD MOTOR CO (GB)) 26 mars 1997 (1997-03-26) colonne 4, ligne 20 - ligne 41 revendication 1 colonne 1, ligne 3 - ligne 6	1,2,5-7, 9,10
Y	----	3
Y	WO 97 10892 A (HEDOUIN CATHERINE ; SEGUELONG THIERRY (FR); BARTHE PHILIPPE (FR); R) 27 mars 1997 (1997-03-27) revendication 1	3
X	DE 197 07 275 A (DAIHATSU MOTOR CO LTD ; HOKKO CHEM IND CO (JP)) 9 octobre 1997 (1997-10-09) exemples 2-11	1
	----- -/-	



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

21 juin 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

29/06/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 eport,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Thion, M

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema internationale No

PCT/FR 00/00909

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	GB 1 026 904 A (KAISER ALUMINIUM) revendication 1 -----	1
X	WO 85 04821 A (ATLANTIC RICHFIELD CO) 7 novembre 1985 (1985-11-07) revendication 36 -----	1
X	GB 2 256 375 A (RIKEN KK) 9 décembre 1992 (1992-12-09) exemples 5-8 -----	1

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Déma Internationale No

PCT/FR 00/00909

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0764460 A	26-03-1997	US 5837212 A JP 9112252 A	17-11-1998 28-04-1997
WO 9710892 A	27-03-1997	FR 2738756 A AU 7088196 A BR 9610631 A CA 2230714 A CN 1200053 A EP 0861116 A JP 11500354 T	21-03-1997 09-04-1997 16-03-1999 27-03-1997 25-11-1998 02-09-1998 12-01-1999
DE 19707275 A	09-10-1997	JP 9271672 A US 5849659 A	21-10-1997 15-12-1998
GB 1026904 A		AUCUN	
WO 8504821 A	07-11-1985	US 4613718 A US 4544786 A US 4544787 A US 4517398 A US 4568785 A US 4629718 A AT 81606 T AU 584619 B AU 4293085 A BR 8506608 A CA 1236078 A DE 3586769 D DE 3586769 T DK 579785 A EP 0179869 A JP 6067473 B JP 61501966 T MX 162851 B NO 855022 A US 4794100 A US 4728636 A US 4743575 A US 4634802 A	23-09-1986 01-10-1985 01-10-1985 14-05-1985 04-02-1986 16-12-1986 15-11-1992 01-06-1989 15-11-1985 15-04-1986 03-05-1988 26-11-1992 04-03-1993 13-12-1985 07-05-1986 31-08-1994 11-09-1986 28-06-1991 14-02-1986 27-12-1988 01-03-1988 10-05-1988 06-01-1987
GB 2256375 A	09-12-1992	JP 4354518 A JP 4354519 A JP 4363119 A JP 5115782 A DE 4218060 A US 5290530 A US 5320999 A	08-12-1992 08-12-1992 16-12-1992 14-05-1993 03-12-1992 01-03-1994 14-06-1994